Ultrahochvakuum-Interferometer zur Messung von Kontaktpotentialdifferenzen mit feldemittierten Elektronen

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Physik

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Wilhelm Brünger

aus Dortmund

1971

Ultrahochvakuum-Interferometer zur Messung von Kontaktpotentialdifferenzen mit feldemittierten Elektronen

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Physik

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Wilhelm Brünger

aus Dortmund

1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 1971

Dekan: Professor Dr. Heinrich Mitter

1. Berichterstatter: Professor Dr. Gottfried Möllenstedt

2. Berichterstatter: Professor Dr. Dr. h. c. M. Auwärter

FOTODRUCK PRÄZIS Barbara v. Spangenberg KG · Tübingen

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

2. Messprinzip

3. Apparatives
   3.1. Biprisma mit Bedampfungseinrichtung
   3.2. Durchsichtleuchtschirm
   3.3. Vakuumsystem

4. Feldemissionskathode
   4.1. Charakteristische Eigenschaften
   4.2. Herstellung der Spitzen
   4.3. Betrieb der Feldemissionsquelle
   4.4. Abschätzung des Richtstrahlwertes

5. Messungen
   5.1. Kontaktpotentialdifferenz: Gold - Kupfer
   5.2. Kontaktpotentialdifferenz: Gold - Aluminium

6. Zusammenfassung

7. Literaturverzeichnis

1. Einleitung

Die Entwicklung von Elektroneninterferometern durch Möllenstedt und Düker[1] ergab eine neue Methode zur Messung von Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Metallaufdampfschichten mit unterschiedlichen Elektronenaustrittsarbeiten. Erste Ergebnisse erzielten Krimmel und Rothemund[2]. Die untersuchten Metallschichten waren wegen zu schlechter Vakuumbedingungen im Innern und an der Oberfläche nicht frei von Restgasen, so dass mit einer Verfälschung der Kontaktpotentialdifferenzen gerechnet werden musste. Die Wiederbedeckungszeit für eine monoatomare Gasschicht beträgt bei einem Vakuum von 10^{-6} Torr etwa 1 sec. Um restgasfreie Oberflächen zu erhalten, wurde nun ein Elektroneninterferometer gebaut, in dem die Metallschichten bei einem Vakuum von 10^{-9} Torr in situ aufgedampft und untersucht werden.

Zur kohärenten Beleuchtung des elektronenoptischen Biprismas wurde eine Feldemissionskathode verwendet, die im Vergleich zu Elektronenquellen mit thermischer Emission eine viel kleinere virtuelle Quellengrösse besitzt. Dadurch wird die Winkelkohärenzbedingung in diesem Interferometer ohne elektronenoptische Verkleinerung der Quelle erfüllt[3]. Der hohe Richtstrahlwert dieser Kathode erlaubt eine rotationssymmetrische Beleuchtung des Biprismas an Stelle der bisher üblichen Strichsonde.

Durch ein neues Registrierverfahren ist es möglich, die Kontaktpotentialdifferenz direkt abzulesen und über einen längeren Zeitraum zu verfolgen. Dadurch kann die Veränderung des Potentials der zunächst reinen Oberfläche unter dem Einfluss von kontrolliert eingelassenen Gasen untersucht werden. Als Bezugselement dieser Relativmessungen dient Gold, von dem man weiss, dass es seine Austrittsarbeit unter Restgaseinfluss nicht verändert[4].

2. Messprinzip

Das hier benutzte Elektroneninterferometer[1] ist analog zum lichtoptischen Biprisma-Interferometer aufgebaut. Als elektronenoptisches Biprisma dient ein etwa 1 µm dicker metallisierter Quarzfaden, der die einfallende Elektronenwelle in zwei Teilwellen aufspaltet (s. Fig. 1a). Legt man den Faden gegenüber zwei geerdeten Elektroden auf ein positives Potential von einigen Volt, so werden die beiden Teilwellen zur Strahlachse umgelenkt und überlagert. Falls die Bedingungen für Winkel- und Längenkohärenz erfüllt sind, entsteht im Überlagerungsgebiet ein Interferenzstreifensystem mit konstantem Streifenabstand. Bei Vergrösserung der Fadenspannung wird der Umlenkwinkel der Teilbündel grösser, der Interferenzstreifenabstand kleiner. Zwischen dem Streifenabstand s, der Elektronenwellenlänge λ_{el}, der Elektronenbeschleunigungsspannung V_o und dem effektiven Potential an der Fadenoberfläche V_F^{eff} besteht folgende Beziehung:

$$s \sim \lambda_{el} \frac{V_o}{V_F^{eff}}$$

V_F^{eff} ändert sich durch Variation der von aussen angelegten Fadenspannung V_F, aber auch bei fester Fadenspannung durch das Auftreten von Kontaktpotentialdifferenzen auf dem Faden selbst. Kontaktpotentialdifferenzen äussern sich also in einer Veränderung des Interferenzstreifenabstandes. Darauf beruht die in Fig. 1 dargestellte Messmethode.

Fig. 1a: Zunächst sind der Faden und die Erdelektroden mit dem Metall A (hier Gold) bedampft. Die Fadenspannung wird so eingestellt, dass das Interferenzstreifensystem und ein in der Beobachtungsebene angebrachtes festes Strichgitter in ihren Streifenabständen übereinstimmen.

Fig. 1b: Dann wird auf die Goldschicht des Fadens eine etwa 100 Å dicke Schicht des Metalls B aufgedampft. Das effektive Potential an der Fadenoberfläche V_F^{eff} beträgt jetzt nicht mehr V_F, sondern $V_F + \Delta\varphi$, wobei $\Delta\varphi$ die Kontaktpotentialdifferenz zwischen den Metallen A und B ist. Das resultierende Interferenzstreifensystem stimmt nicht mehr mit dem Vergleichsgitter überein, es treten Moirés auf.

Fig. 1c: Die aussen angelegte Fadenspannung wird nun nachgeregelt, bis

beide Streifensysteme in ihren Abständen wieder übereinstimmen. Dadurch ist die am Faden aufgetretene Kontaktpotentialdifferenz von aussen kompensiert. Der Betrag der erforderlichen Kompensationsspannung ist gleich dem Betrag der zu messenden Kontaktpotentialdifferenz. Die richtige Einstellung der Kompensationsspannung kann mit hoher Genauigkeit am Verschwinden der Moirés kontrolliert werden.

Es muss bei diesem Verfahren sorgfältig darauf geachtet werden, dass beim Aufdampfen des Materials B die Erdelektroden nicht getroffen werden und dass die Schicht B nicht zu dick wird, da auch dadurch eine Veränderung der Umlenkeigenschaften des Biprismas eintritt.

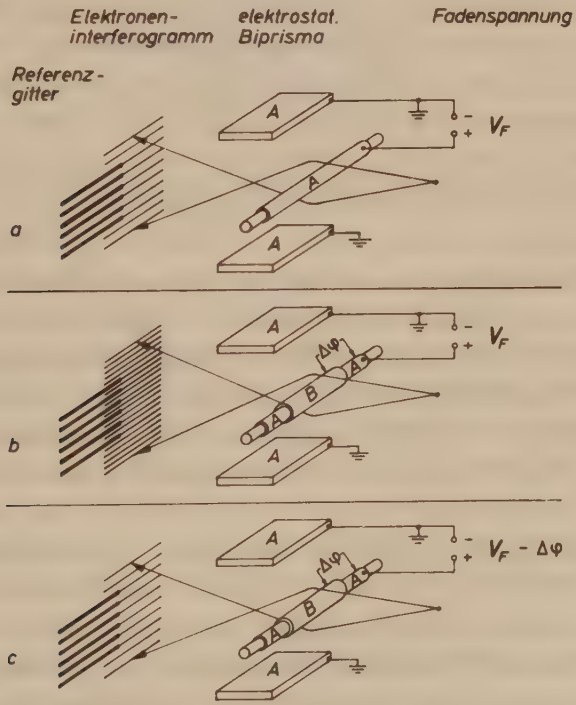


Fig. 1: Messung der Kontaktpotentialdifferenz $\Delta\varphi$ im Elektronen-Interferometer mit einer Kompensationsmethode.

3. Apparatives

Bessere Vakuumbedingungen sind zunächst nur in der Umgebung des Biprismas notwendig. Darum wurde erwogen, diesen Raum durch Druckstufen vom übrigen Vakuum abzutrennen und zusätzlich abzupumpen, (Differentielles Pumpen). Dabei wäre jedoch dauernd ein Molekülstrahl durch die Druckstufenblenden hindurch auf das Objekt gefallen und es hätten keine definierten Versuchsbedingungen bestanden. Deshalb war es nötig, das ganze Elektroneninterferometer auf Ultrahochvakuum zu bringen, was schwierige technische Probleme mit sich brachte. Eine solche Apparatur muss ausheizbar sein, d. h. es dürfen keine korrosionsfähigen Materialien verwendet werden. Die plastischen Dichtringe müssen durch Metalldichtungen ersetzt werden. Die bisher benützten Durchführungen können wegen ihrer zu hohen Leckrate nicht verwendet werden. Bei der Neukonstruktion des Interferometers wurde deshalb darauf geachtet, dass die Zahl der Durchführungen und Dichtflächen möglichst gering blieb. Von der bisher üblichen sehr flexiblen Stapelbauweise mit genormten Bauteilen musste abgegangen werden. Um trotzdem einen erschütterungsfreien Aufbau des Interferometers zu garantieren, wurden die einzelnen Apparaturteile auf einer optischen Bank angeordnet. Die dadurch bedingte horizontale Strahlführung hat den Nachteil höherer Empfindlichkeit gegenüber elektromagnetischen Störfeldern, deren stärkste Komponente vertikal verläuft. Dieser Einfluss blieb jedoch in Grenzen, da die Laufstrecke der Elektronen gegenüber der konventionellen Bauweise um einen Faktor 5 verkürzt wurde.

Fig. 2 zeigt den Strahlengang des Interferometers. Die kohärente Beleuchtung des Biprismas erfolgt durch Elektronen aus einer Feldemissionsquelle. Wegen ihrer sehr kleinen virtuellen Quellengrösse d ist eine Verkleinerung zur Erfüllung der Winkelkohärenzbedingung nicht nötig ($d \cdot \sin u \ll \lambda_{el}$; u ist der Winkel, unter dem die Elektronen die Quelle verlassen; bei $V_o = 5$ kV und $\sin u = 10^{-4}$ folgt daraus $d \ll 1600$ Å). Mit Hilfe eines Manipulators wird die Feldemissionsspitze so gegen die optische Achse gekippt, dass eine helle Emissionsfläche auf die Anodenblende zeigt.

Der Biprismafaden ist drehbar aufgehängt, so dass eine Rundumbedampfung aus den oberhalb und unterhalb liegenden Verdampfungsquellen möglich ist.

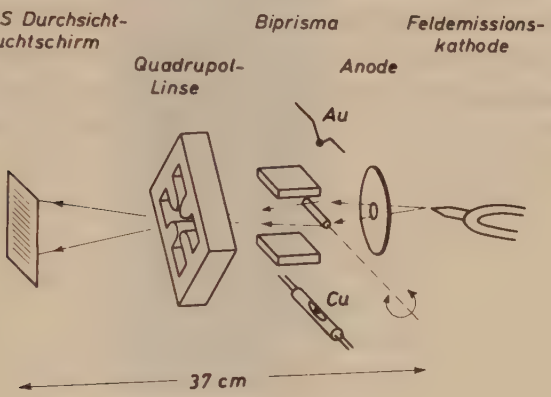


Fig. 2: Strahlengang des Elektronen-Interferometers

Das hinter dem Biprisma entstehende Elektroneninterferogramm wird von einer Quadrupollinse 500-fach vergrössert auf einen Durchsicht-Leuchtschirm abgebildet. Diese Hauptfeldlinse hat einen Polschuhabstand von 14 mm, so dass der Elektronenstrahl in einem Kupferröhrchen von 10 mm Durchmesser zwischen den Polschuhen hindurchgeführt werden kann. Das Magnetfeld der Linse greift, ohne verformt zu werden, durch das Kupferrohr in das Vakuumsystem hinein. Die Polschuhe samt Wicklung und die Justiervorrichtung (x-, y-Verschiebung, Drehung um die Strahlachse und Kippung) verbleiben an Luft.

Das Leuchtschirmbild wird 10-fach vergrössert auf die Filmebene einer Spiegelreflexkamera abgebildet. Im Lichtschacht der Kamera ist in der Mattscheibenebene das unter Kapitel 2 erwähnte Vergleichsgitter angebracht. Durch den Kameraeinblick erfolgt die visuelle Beobachtung des Interferogramms (s. Fig. 3). Man sieht deutlich das Auftreten von Moirés, die dann durch Variation der Fadenspannung zum Verschwinden gebracht werden.

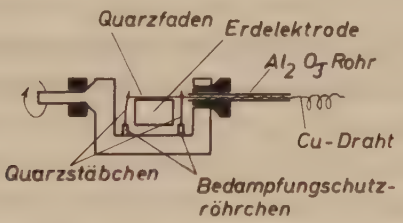
Fig. 3: Elektroneninterferogramm mit Vergleichsgitter, Auftreten von Moiréstrukturen.

Die Fadenspannung wird von einem digitalen Voltmeter (Solartron LM 1420. 2) angezeigt, oder mit einem Schreiber registriert. Das Hochspannungsgerät zum Betrieb der Feldemissionskathode stammt von der Fa. Calibration Standards Corp. Es besitzt eine Konstanz von 0, 005 %/h, d. h. bei 5 kV ist die Spannungsdrift pro Stunde von der Grössenordnung der Energiebreite der emittierten Elektronen (0, 2 eV).

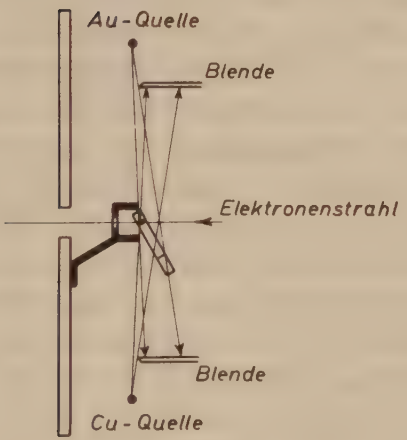
Im folgenden werden einige Apparaturteile ausführlich besprochen.

3.1. Biprisma mit Bedampfungseinrichtung

In Fig. 4a ist der drehbare Fadenhalter abgebildet. Die Spannungszuführung zum Faden erfolgt über einen flexiblen dünnen Kupferdraht. Schwierigkeiten bereitete es zunächst, den Faden über eine Ausheizperiode von vielen Stunden bei einer Temperatur von 200°C straff zu halten. Durch Aufkleben des Fadens auf zwei Quarzstäbchen, von denen das eine etwas gespannt ist, wurde dieses Problem gelöst.



a



b

Fig. 4: a) Drehbarer Biprismafadenhalter, b) Bedampfungseinrichtung

Wie schon in Kapitel 2 erwähnt, dürfen die Erdelektroden nicht bedampft werden. Fig. 4b zeigt, dass das durch die Anordnung der Verdampfungsquellen auch nicht möglich ist. Zusätzliche Blenden sorgen dafür, dass Material aus der einen Quelle nicht in die andere hineingelangen kann. Die Halterung der Erdelektroden verhindert eine Drehung des Fadens um 360°. Es wird jedoch trotzdem eine Rundumbedampfung erreicht, da sich die bedampften Bereiche auf dem Faden überlappen.

3.2. Durchsichtleuchtschirm

Die Dicke von Durchsichtleuchtschirmen soll etwa gleich der Eindringtiefe der einfallenden Teilchen sein, d. h. sie dürfen bei den hier verwendeten Energien von 5 keV nur etwa eine Dicke von 1 µm haben. Es erwies sich als schwierig, bei so dünnen Schichten gleichmässige Bedeckungen zu bekommen. Unter dem Lichtmikroskop wurde beobachtet, dass sich sedimentierte ebene Vielkristallschichten beim Trocknen zu kleinen Häufchen anordnen. Aus dieser Erfahrung wurde folgendes Herstellungsverfahren entwickelt: 200 mg Leuchtpulver (Type S 2 grün 2 F, Heidelberger Leuchtstoffwerk) und 50 cm^3 Alkohol werden im Ultraschall kräftig durchmischt. Durch kurzes Zentrifugieren dieser Aufschwemmung fallen die groben Kristallkörner auf den Boden. Die Suspension mit den verbliebenen feinsten Kristalliten schüttet man dann in ein Zentrifugenglas, auf dessen Boden der Leuchtschirmträger, ein dünnes Deckgläschen, liegt. Die Flüssigkeitshöhe wird so gewählt, dass der Boden gerade nicht mehr durch die trübe Flüssigkeit gesehen werden kann. Das ergibt die richtige Schichtdicke. Dann werden die feinen Kristallite auf den Träger zentrifugiert. Man lässt die Zentrifuge so lange laufen (ca. 20 min), bis der Alkohol völlig verdunstet ist. Das hat den Vorteil, dass die Körner beim Trocknen fest angepresst werden und sich nicht bewegen können.
Um Aufladungen zu vermeiden, wird der Leuchtstoff anschliessend mit einer 100 Å dicken Aluminium-Schicht bedampft. Das Linien-Auflösungsvermögen der so hergestellten Leuchtschirme beträgt etwa 20 µm.

3.3. Vakuumsystem

Fig. 5 zeigt die Anlage zur Erzeugung eines ölfreien Vakuums von 10^{-9} Torr. Der Rezipient besteht aus einer ausheizbaren metallgedichteten Edelstahlkammer, die von der Fa. Balzers, Liechtenstein, hergestellt wurde. Als Hauptpumpen dienen eine 270 l/sec Vac-Ion Pumpe der Fa. Varian und eine Kryopumpe KRY 1000 U der Fa. Balzers.
Das Vorvakuum wird von einer Drehschieberpumpe mit Ölsperre und zwei Adsorptionspumpen (gefüllt mit Zeolith 13X der Fa. Linde) erzeugt. Zur Gasanalyse dient das Quadrupolmassenspektrometer AMP 3 der Fa. Atlas, Bremen, mit einer Totaldruckempfindlichkeit von: $8 \cdot 10^{-5}$ A/Torr, die bei Verwendung eines Multipliers auf 100 A/Torr gesteigert werden kann.

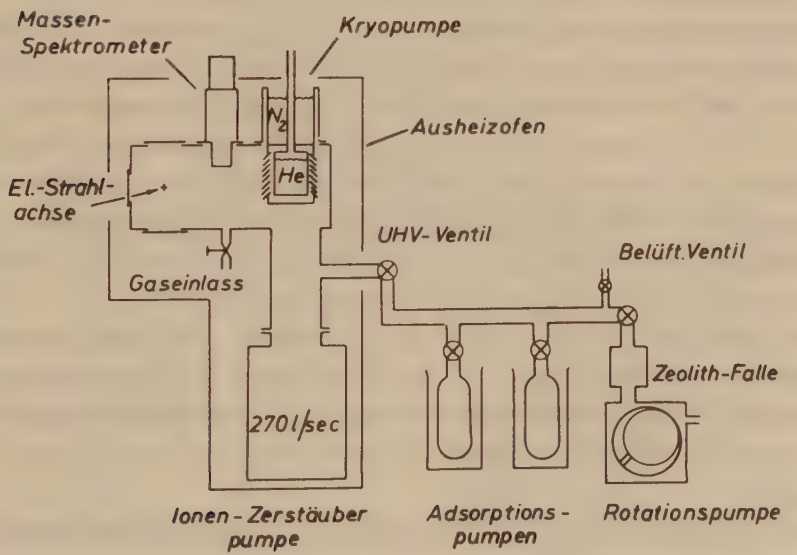


Fig. 5: Ultrahochvakuumsystem

Beschreibung des Pumpzyklus:

Die belüftete Anlage wird zunächst über eine Zeolith-Ölfalle mit einer Drehschieberpumpe auf etwa 0,1 Torr vorevakuiert. Darauf werden die mit flüssiger Luft gekühlten Adsorptionspumpen in Betrieb genommen. Sobald der Druck unter 10^{-2} Torr gesunken ist, kann die Ionen-Zerstäuberpumpe eingeschaltet werden. Dabei entsteht eine starke Glimmentladung, die sehr viel Gas frei macht, und die je nach Sauberkeitszustand der Anlage erst nach einer Zeit von 10 - 60 min erlischt. Ein Kupfernetz im Ansaugstutzen der Pumpe hält die Glimmentladung vom Rezipienten fern, so dass eine Verunreinigung des Aufdampfmaterials vermieden wird. Nach Erlöschen der Glimmentladung werden die Vorvakuumpumpen durch Schliessen des Ultrahochvakuumventils abgetrennt, und die Ausheizperiode beginnt. Dabei darf die Erwärmung der Anlage nicht zu schnell erfolgen, da sonst das Vakuum durch Gasdesorption stark zusammenbricht und der Arbeitsbereich der Ionen-Zerstäuberpumpe überschritten wird. Die maximale Ausheiztemperatur beträgt 250°C, da einige Bauteile nur bis zu dieser Temperatur erhitzt werden dürfen. Bei einer routinemässigen Ausheizung bis zu 200°C erreicht die Anlage nach 6 - 10 Stunden ein Vakuum von $4 \cdot 10^{-7}$ Torr. Dann wird der Ofen abgeschaltet und die Apparatur kühlt langsam ab. Es dauert etwa 3 Stunden bis das Vakuum auf $4 \cdot 10^{-9}$ Torr gesunken ist. Kühlt man dann den Strahlungsschutz der Kryopumpe mit flüssiger Luft, so erreicht man schnell einen Druck von $1\text{-}2 \cdot 10^{-9}$ Torr und kann bei diesem Vakuum bereits Messungen durchführen.

Um in den Vakuumbereich $< 10^{-9}$ Torr zu gelangen, wird die Kryopumpe mit flüssigem Helium beschickt. Zum Abkühlen des Heliumgefässes benötigt man etwa 1 l fl. Helium. Eine Füllung von nur 0,3 l fl. Heliums reicht aus, die Kryofläche für 9 Stunden auf einer Temperatur von 4,2°K zu halten.

Durch ein dosierbares Ventil der Fa. Varian mit einem kleinsten einstellbaren Leck von $1 \cdot 10^{-10}$ Torr l/sec können reine Gase in den Rezipienten eingelassen werden. Auf diese Weise lässt sich der Einfluss von Gasadsorption auf die Kontaktpotentialdifferenz untersuchen. Es zeigte sich, dass die Kryopumpe für diese Messungen wesentlich geeigneter ist als die

Ionen-Zerstäuberpumpe, in der Prozesse ablaufen können, bei denen bereits gebundene Gase wieder frei werden (memory effect). Die Ionen-Zerstäuberpumpe wurde deshalb bei Gaseinlass abgeschaltet. Noch besser wäre eine Abtrennung vom Rezipienten durch ein Ventil gewesen.

Fig. 6 zeigt die Restgaszusammensetzung im Rezipienten bei einem Druck von $6 \cdot 10^{-10}$ Torr. Es treten im wesentlichen nur Wasserstoff, Wasserdampf, Stickstoff und Kohlendioxyd auf.

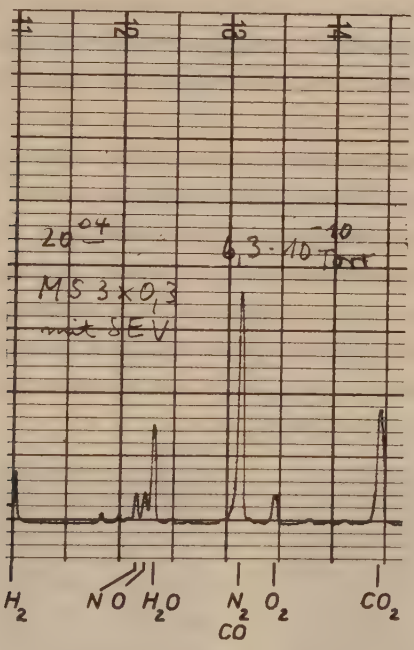


Fig. 6: Restgasspektrum bei einem Totaldruck von $6,3 \cdot 10^{-10}$ Torr

Um Staub und Wasserdampf fernzuhalten, erfolgt die Belüftung der Apparatur mit verdampfender flüssiger Luft, die in einem geheizten Kupferrohr auf Zimmertemperatur erwärmt wird. Beim Öffnen der Flansche herrscht innen ein leichter Überdruck.

4. Feldemissionskathode

4.1. Charakteristische Eigenschaften

Für viele Probleme der Elektronenmikroskopie reicht die Intensität konventioneller Elektronenquellen nicht aus. Deshalb hat es viele Versuche gegeben, den Richtstrahlwert von thermisch emittierenden Kathoden zu erhöhen. Die besten Ergebnisse in dieser Richtung liefern heute die Spitzenkathode[5] und die geheizte La B_6-Kathode. Broers[6] erreichte mit einer angespitzten La B_6-Kathode bei Schottkyemission einen Richtstrahlwert von 10^6 A/cm^2· sterad.

Wesentlich höhere Richtstrahlwerte sind durch Feldemission zu erwarten. Dyke und Trolan[7] fanden Emissionsstromdichten von 10^6 A/cm^2 verglichen mit etwa 100 A/cm^2 bei thermisch emittierenden La B_6-Kathoden[8]. Zusätzlich hat die Feldemissionskathode noch den Vorteil einer sehr kleinen virtuellen Quelle, die kleiner ist als der wahre Spitzendurchmesser. Nimmt man an, dass die Elektronen die kugelförmige Spitze mit einer endlichen Tangentialenergie zwischen 0 und eV_t verlassen, so ergibt sich ein Durchmesser d der virtuellen Quelle von[9]

$$d = 2R\sqrt{\frac{V_t}{V_o}}$$

R ist der wahre Spitzenradius und V_o die Beschleunigungsspannung. Durch Einsetzen folgender Werte: V_t = 0,5 V; V_o = 5 kV; R = 3000 Å erhält man z. B. als virtuelle Quellengrösse: d = 120 Å.

Der Zusammenhang zwischen der Emissionsstromdichte j, der Beschleunigungsspannung V_o und dem Spitzenradius R ist durch die Fowler-Nordheim-Gleichung gegeben:

$$j = a \cdot F^2 \cdot e^{-b\frac{\varphi^{3/2}}{F}} \quad ; \quad F = \frac{V_o}{R} \qquad \text{bei Kugelsymmetrie}$$

a, b sind Konstanten, φ ist die Austrittsarbeit des Spitzenmaterials (Wolfram: $e\varphi$ = 4,5 eV).

Drechsler und Henkel[10] haben für verschiedene Spitzenformen unter An-

nahme eines Emissionsstromes von 10 μA die Abhängigkeit des Spitzenradius von der Beschleunigungsspannung berechnet. Aus ihrem Diagramm lässt sich entnehmen, dass bei einem Elektronenstrom von 10 μA beispielsweise zu einer Spannung von V_o = 5 kV ein Spitzenradius von R = 3000 Å gehört.

4. 2. Herstellung der Spitzen

Die Anforderungen, die an das Material der Feldemissionsspitze gestellt werden, sind: hoher Schmelzpunkt, geringe Verdampfungsrate und hohe mechanische Festigkeit. Wir benutzten deshalb wie allgemein üblich Wolfram als Spitzenmaterial. Ein 4 mm langer, 0,1 mm dicker W-Draht wird an eine W-Haarnadel angepunktet, zur Reinigung in Formiergas ausgeheizt, und dann nach dem Verfahren von Dyke et al.[11] elektrolytisch abgeätzt. Die Ätzlösung war 0,6 n Natronlauge, die Ätzspannung betrug 12 V Gleichspannung. Kurz unterhalb der Eintauchstelle des Drahtes bildet sich eine Einschnürung, deren Fortschreiten im Lichtmikroskop beobachtet wird. Beim Abfallen des unteren Drahtendes schaltet man die Ätzspannung sofort aus, um eine Abrundung der entstandenen Spitze zu vermeiden. Auf diese Weise sind leicht Spitzen mit Radien von etwa 1000 Å zu erreichen (s. Fig. 7).

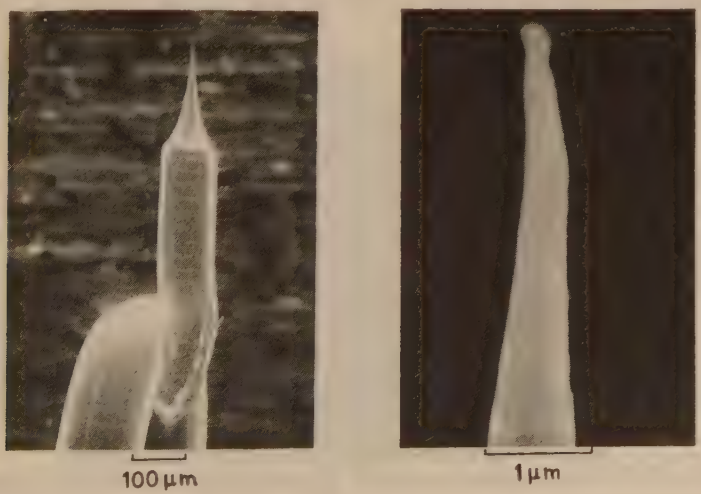


Fig. 7: Stereoscan - Aufnahmen einer elektrolyt. geätzten Feldemissionsspitze

4.3. Betrieb der Feldemissionsquelle

Die Spitze wird in die Apparatur eingebaut und bei einem Vakuum von 10^{-9} Torr kurz formiert (5 sec; 2,5 A Heizstrom). Dabei runden sich Unebenheiten ab und Restgase desorbieren von der Spitzenoberfläche. Dann regelt man die Beschleunigungsspannung langsam hoch und beobachtet, wann die Emission einsetzt. Tritt dies schon bei 1-2 kV auf, so wird die Spitze durch kurzes Aufheizen schrittweise weiter abgerundet, bis sich bei 5 kV ein Emissionsstrom von etwa 10 µA ergibt.

Bekanntlich besteht die äusserste Spitze der Feldemissionskathode aus einem Wolfram Einkristall, der nur in bestimmte Richtungen emittiert. Diese Richtungen entsprechen den Kristallflächen mit niedriger Austrittsarbeit. Bedingt durch den Herstellungsprozess des W-Drahtes ist die Achsenrichtung der Spitze im allgemeinen die [110]-Richtung mit einer äusserst geringen Intensität. Die Feldemissionsspitze muss also gekippt werden, damit eine Kristallfläche mit hoher Emission in Richtung der optischen Achse zeigt. Hier wurde die {111}-Fläche gewählt, weil sie eine besonders hohe Intensität besitzt.

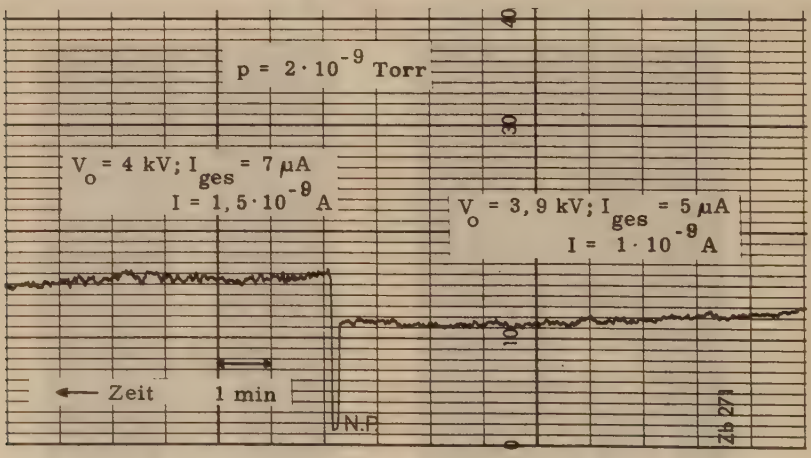


Fig. 8: Feldemissionsstrom der {111}-Fläche von Wolfram in ein Raumwinkelelement von $8 \cdot 10^{-5}$ sterad

Der Emissionsstrom fällt nach dem Ausheizen der Spitze zunächst ab, bleibt dann längere Zeit konstant und beginnt dann wieder unkontrolliert zu steigen. Die Zeitspanne, in der die Emission konstant bleibt, hängt sehr von den Vakuumbedingungen ab, und beträgt bei 10^{-9} Torr etwa eine Stunde. Danach muss die Spitze wieder durch Ausheizen formiert werden, um einen Überschlag und damit eine Zerstörung der Spitze zu verhindern. Fig. 8 zeigt die Schwankungen des Emissionsstromes im Bereich gleichbleibender Emission etwa 15 min nach dem Ausheizen der Spitze.

4.4. Abschätzung des Richtstrahlwertes

Zur Berechnung des Richtstrahlwertes einer Elektronenquelle muss der Strom bekannt sein, der in ein definiertes Raumwinkelelement $d\Omega$ hinein emittiert wird und ausserdem die Grösse der Quelle. Die Quellengrösse wurde durch Beugung am geerdeten Biprismafaden abgeschätzt. Es gilt folgende Beziehung zwischen der Quellengrösse d, der Elektronenwellenlänge λ_{el}, dem Abstand z Quelle-Faden und der Zahl n der sichtbaren Beugungssäume[12]:

$$d < \sqrt{\frac{\lambda_{el} \cdot z}{8\,n}}$$

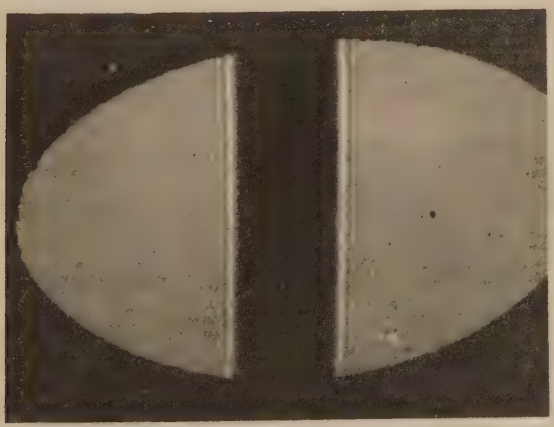


Fig. 9: Beugungssäume am geerdeten Biprismafaden (V_o = 5 kV)

Fig. 9 zeigt, dass bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV 5 Beugungssäume sichtbar sind. Der Abstand Quelle-Faden beträgt 1,5 cm. Aus diesen Daten ergibt sich, dass die Quellengrösse der Feldemissionskathode kleiner als 800 Å ist.

Zur Bestimmung des Emissionsstromes pro Raumwinkelelement $d\Omega$ wurde 20 cm von der Emissionsspitze entfernt eine Blende von 2 mm Durchmesser aufgestellt. Es ergaben sich folgende Messwerte:

Beschleunigungs-spannung	Strom in $d\Omega = 8 \cdot 10^{-5}$ sterad	Gesamtemission
4,8 kV	$1\ 10^{-9}$ A	5 µA
5,1	$2\ 10^{-9}$	10
5,4	$4\ 10^{-9}$	20

Der Richtstrahlwert der Kathode beträgt danach bei
V_o = 5,4 kV; 20 µA Gesamtemission: $R = 1 \cdot 10^6$ A/cm^2·sterad.
Da R linear mit der Beschleunigungsspannung anwächst, wäre der Richtstrahlwert bei einer Spannung von 50 kV bereits $1 \cdot 10^7$ A/cm^2·sterad.

5. Messungen

Um die zeitliche Konstanz der Messanordnung zu prüfen, wurde der Faden mit Gold bedampft und dann alle 5 Minuten das Elektroneninterferogramm mit dem Vergleichsgitter in Übereinstimmung gebracht. Es ergaben sich folgende Werte für die Fadenspannung:

Zeit	Fadenspannung V_F
0 min	2,82 V
	2,81
	2,82
	2,81
	2,80
	2,81
	2,81
	2,82
	2,79
	2,81
	2,78
	2,80
60 min	2,80
Mittel:	2,81 V

Während der Messung wurde die Hochspannung aus- und eingeschaltet, die Feldemissionsquelle ausgeheizt, der Faden gedreht und die Quadrupollinse quer zum Strahl verschoben. Es zei gte sich kein Einfluss auf die Konstanz der Messwerte. Eine Drift der Messwerte ist nicht zu erkennen. Der mittlere quadratische Fehler der Einzelablesung beträgt $\pm$ 0,01 V.

5.1. Kontaktpotentialdifferenz: Gold-Kupfer

Als Aufdampfmaterial diente:
Gold, Reinheit 99,999 % der Fa. Heraeus, Hanau und
Kupfer, Reinheit 99,999 % der Fa. Johnson, Matthey & Co. London.
Das Gold wurde von einem Wolframdraht verdampft, das Kupfer aus einem Al_2O_3-Schiffchen. In Vorversuchen waren die Heizströme der Verdampfungsquellen so geeicht worden, dass bei einer Drehung des Fadens (hin und zurück in 10 sec) eine Schicht von etwa 100 Å Dicke entstand. Während der Bedampfung wurde der Faden nur jeweils 1 bis 2 mal gedreht und dann sogleich mit Hilfe des Haltebügels gegen die Verdampfungsquelle abgedeckt. Zu grosse Wärmebestrahlung begünstigt besonders bei Gold die Bildung

von grossen Kristallen, die dann im Interferogramm Störungen der geraden Streifen verursachen.

Nach dem bereits beschriebenen Messverfahren bedampft man nun den Faden abwechselnd mit Gold und mit Kupfer. Für jede Metallschicht wird das entstehende Elektroneninterferogramm mit dem Vergleichsgitter in Übereinstimmung gebracht und die zugehörige Fadenspannung V_F registriert.

Fig. 10 zeigt ein solches Schreiberdiagramm der Fadenspannung. Die Spannungssprünge entsprechen den auftretenden Kontaktpotentialdifferenzen. Synchron zur Fadenspannung wurde der vom Massenspektrometer registrierte Totaldruck mitgeschrieben. Während der Messung war die Kryopumpe in Betrieb, so dass ein Arbeitsvakuum von $6 \cdot 10^{-10}$ Torr herrschte. Die Peaks der Totaldruckkurve entsprechen den einzelnen Bedampfungsvorgängen. Dampft man auf die Kupferschicht (s. Fig. 10) eine zweite aus Kupfer auf, so verändert sich die Messgrösse nicht. Der Schichtdickenzuwachs des Fadens ist also zu klein, um durch Geometrieveränderung die Umlenkeigenschaften des Biprismas beeinflussen zu können. Weiterhin ist zu sehen, dass innerhalb der Beobachtungszeit keine Veränderung der Kontaktpotentialdifferenz durch Adsorption von Restgasen auftritt.

Das hier verwendete Messverfahren stellt auf beiden Metalloberflächen dasselbe effektive Potential ein. Dazu ist bei der Goldschicht eine höhere positive Spannung V_F nötig als bei Kupfer. Gold lädt sich also gegenüber Kupfer negativ auf. Welches der beiden Metalle hat nun die höhere Elektronenaustrittsarbeit ?

Bringt man zwei Metalle mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten in Kontakt miteinander (s. Fig. 11), so gehen aus dem Metall B mit der niedrigeren Austrittsarbeit mehr Elektronen in das Metall A über als umgekehrt. Das Material A lädt sich so lange negativ auf, bis die sich aufbauende Gegenspannung den Überschusstrom in der einen Richtung abbremst und die hin- und hergehenden Elektronenströme gleich gross werden. Im Zustand des Gleichgewichts besteht zwischen den beiden Metallen ein Spannungsunterschied, der gleich der Differenz der Austrittspotentiale beider Metalle ist. Man nennt diese Spannung bekanntlich Kontaktpotentialdifferenz $\Delta\varphi$.

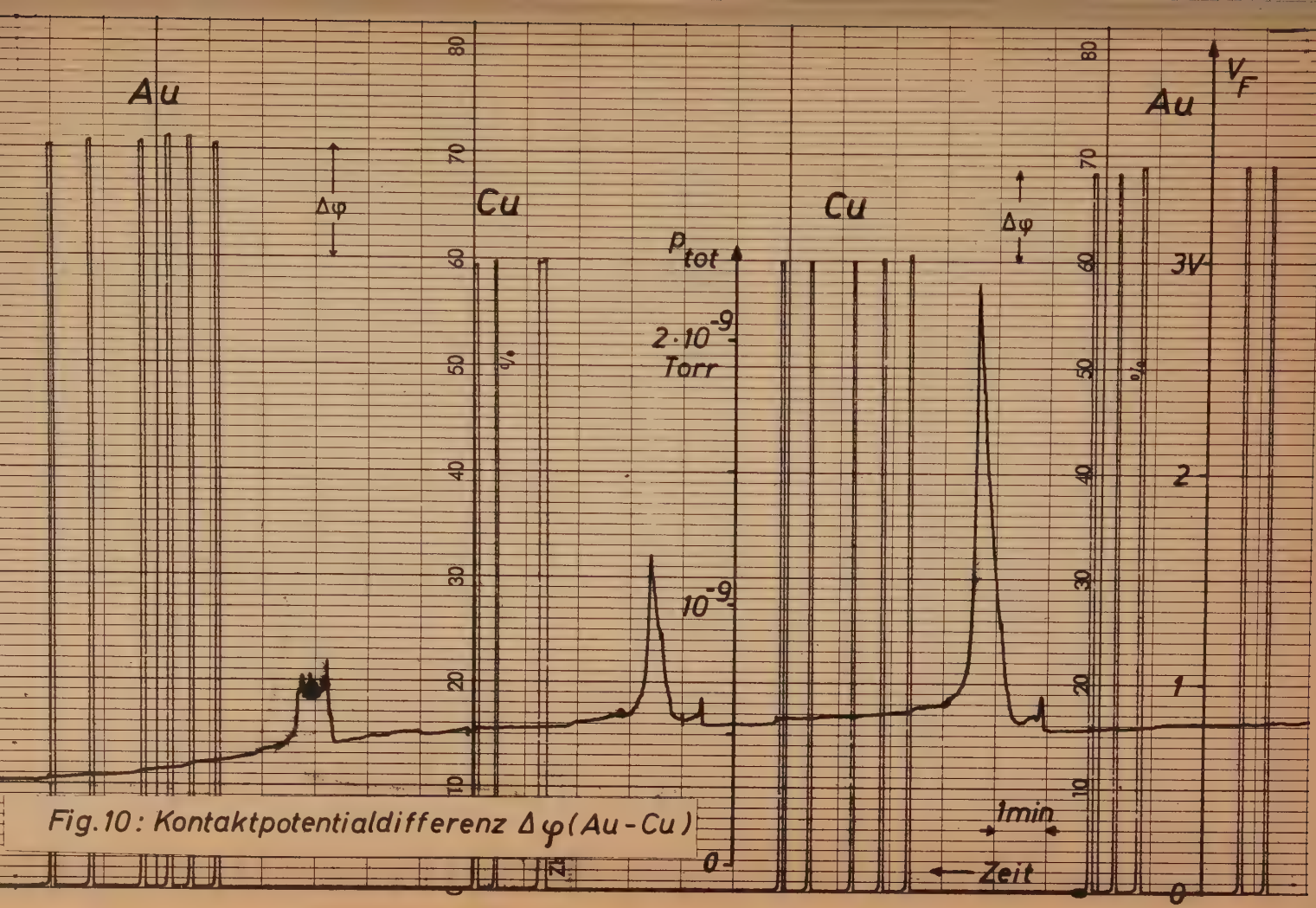


Fig. 10: Kontaktpotentialdifferenz $\Delta\varphi$ (Au - Cu)

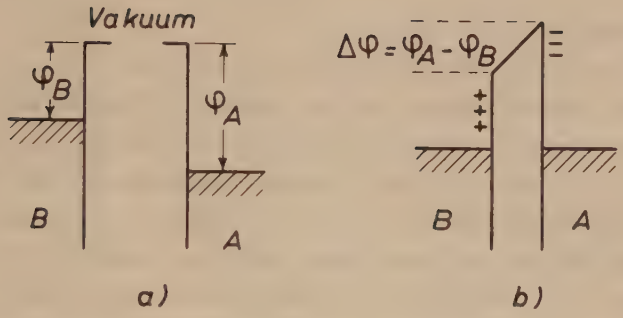


Fig. 11: Potentialtopfmodell zweier Metalle mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten, a) getrennt voneinander, b) nach der Berührung

Die Überlegung zeigt, dass das Metall, welches sich negativ auflädt, hier Gold, die höhere Austrittsarbeit hat.

Die Messungen ergaben für die Kontaktpotentialdifferenz Gold-Kupfer:

$\Delta\varphi$ (Au - Cu):	0,45 V
	0,48
	0,43
	0,47
	0,42
Mittel:	0,45 ± 0,05 V

Nach Sachtler, Dorgelo und Holscher[13] beträgt die Austrittsarbeit für Gold bei Zimmertemperatur $e\cdot\varphi_{Au} = 5,30$ eV, im Gegensatz zu früheren Werten von 4,8 eV, die auf Verunreinigungen von Gold durch Quecksilber zurückzuführen waren[14]. Mit Hilfe dieses Standardwertes der Austrittsarbeit für Gold lässt sich nun aus der Kontaktpotentialdifferenz Gold-Kupfer die Elektronenaustrittsarbeit für Kupfer berechnen:

$$\varphi_{Cu} = \varphi_{Au} - \Delta\varphi\,(Au - Cu)$$

$$e\cdot\varphi_{Cu} = 5,30\text{ eV} - 0,45\text{ eV} = 4,85 \pm 0,05\text{ eV}.$$

5.2. Kontaktpotentialdifferenz: Gold-Aluminium

Als Aufdampfmaterialien dienten:
Gold, Reinheit 99,999 % der Fa. Heraeus, Hanau und
Aluminium, Reinheit 99,995 % der Fa. Johnson, Matthey & Co. London.
In Vorversuchen war Aluminium von einer Wolframwendel verdampft worden und dann in der Ionensonde der Fa. Cameca eine Massenanalyse der Aufdampfschicht durchgeführt worden. Dabei zeigte sich, dass gegen Ende der Bedampfung Wolfram mit in die Schicht eingebaut worden war. Um eine Verunreinigung durch Wolfram zu vermeiden, wurde das Aluminium daraufhin aus einem Al_2O_3-Schiffchen verdampft. Die Verdampfungsgeschwindigkeit wurde so gewählt, dass bei einer Fadendrehung eine Schicht von etwa 100 Å Dicke entstand.
Fig. 12 zeigt eine Messung der Kontaktpotentialdifferenz: Au-Al bei einem relativ schlechten Vakuum von $2 \cdot 10^{-9}$ Torr. Die Kontaktpotentialdifferenz macht zunächst einen Sprung von etwas mehr als 1 V und fällt dann unter dem Einfluss des Restgases innerhalb 1 Stunde noch einmal um fast 1 V. Weitere Messungen dienten dazu, herauszufinden, welche Gase die Änderung des Kontaktpotentials hervorrufen. Es wurde deshalb der Restgasdruck durch Betrieb der Kryopumpe auf $4 \cdot 10^{-10}$ Torr erniedrigt und dann aus einem Gaseinlassystem reiner Sauerstoff und reiner Wasserdampf in die Apparatur eingelassen.
Der Wasserdampf wurde durch zweimalige Vakuumdestillation von an Luft destilliertem Wasser hergestellt. Der Sauerstoff strömte vor dem Einlassen durch eine Kühlfalle mit flüssiger Luft,um Wasserdampf auszufrieren. In Fig. 13 ist die zeitliche Veränderung der Kontaktpotentialdifferenz unter dem Einfluss dieser Gase dargestellt. Die Reinheit der Gase wurde mit dem Massenspektrometer kontrolliert (s. Fig. 14).
Fig. 13 zeigt, dass der Einfluss von Sauerstoff sehr viel geringer ist als der von Wasser. Bei Sauerstoff tritt bei einer eingelassenen Gasmenge von $1,3 \cdot 10^{-6}$ Torr · min ein kleiner Sprung der Kontaktpotentialdifferenz von 0,1 - 0,2 eV auf, während weiteres Begasen der Schicht nur wenig Einfluss hat. Beim Einlass von Wasserdampf genügt bereits eine Gasmenge von nur

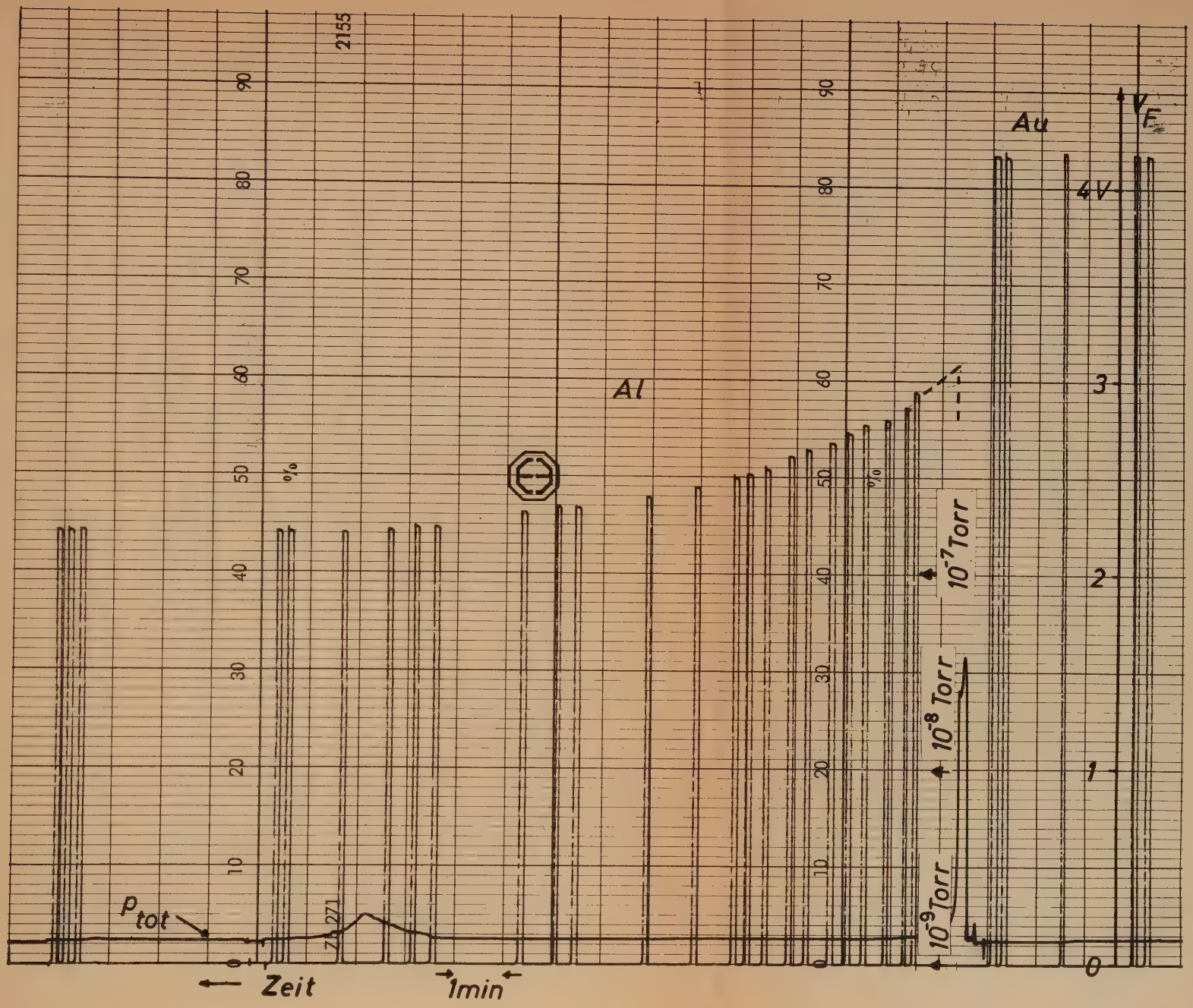


Fig.12 : Kontaktpotentialdifferenz $\Delta\varphi$ (Au - Al)

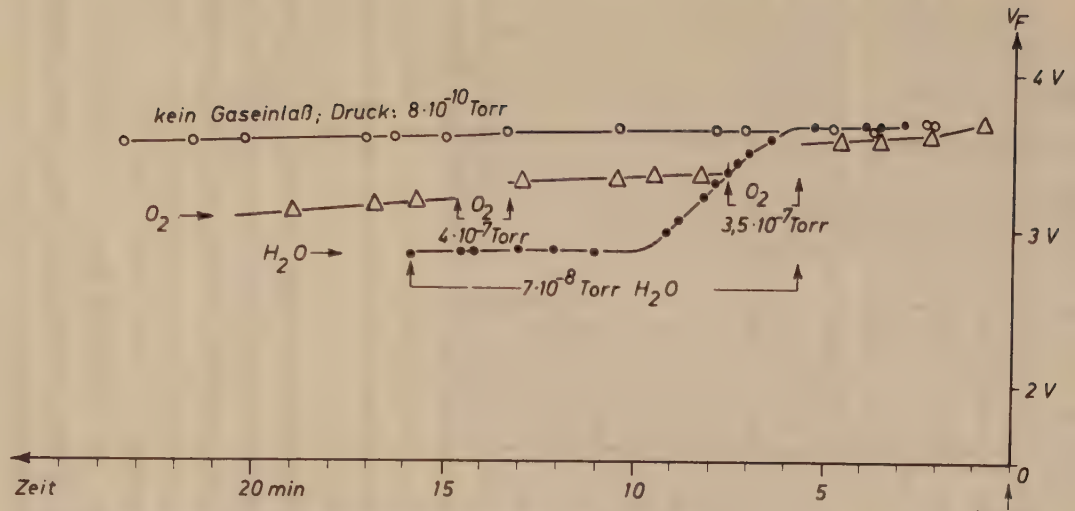


Fig. 13: Veränderung der Kontaktpotentialdifferenz $\Delta\Phi$ (Au - Al) unter dem Einfluß von Sauerstoff und Wasserdampf.

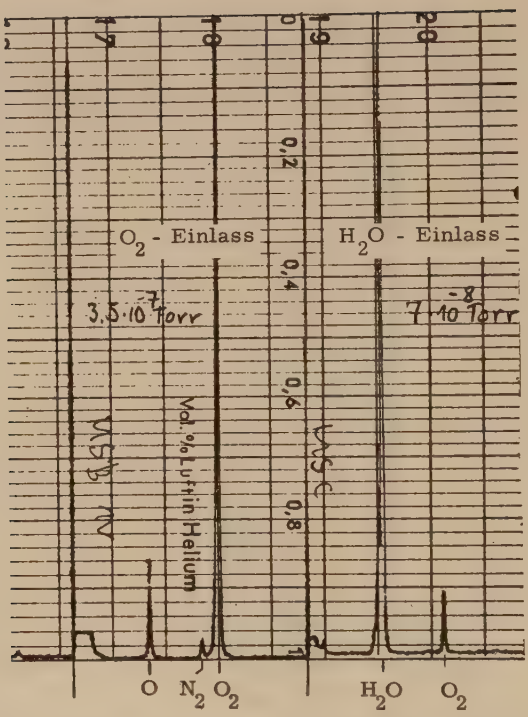


Fig. 14: Reinheitskontrolle der eingelassenen Gase

$2,8 \cdot 10^{-7}$ Torr · min, um einen Spannungssprung von 0,85 V zu bewirken. Daraus muss geschlossen werden, dass Wasserdampf die Ursache für den durch Gasadsorption aufgetretenen Kontaktpotentialsprung von 0,85 V ist. Die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Gold und der reinen Aluminiumoberfläche beträgt im Mittel:

$$\Delta\varphi(\text{Au-Al}_{\text{rein}}) = 1,10 \text{ V} \pm 0,05 \text{ V}.$$

Durch Adsorption von Wasserdampf an der reinen Aluminiumoberfläche tritt ein weiterer Potentialsprung auf von:

$$\Delta\varphi(\text{Al}_{\text{rein}}\text{-Al}_{\text{ads.}}) = 0,85 \text{ V} \pm 0,05 \text{ V}.$$

Mit Hilfe des Standardwertes für Gold von $e \cdot \varphi_{Au} = 5,30$ eV berechnet sich die Austrittsarbeit des reinen Aluminiums zu:

$$e \cdot \varphi_{Al} = 4,20 \pm 0,05 \text{ eV}.$$

6. Zusammenfassung

Es wird ein Elektronen-Biprisma-Interferometer beschrieben, das bei einem Vakuum von 10^{-9} Torr die Messung von Kontaktpotentialdifferenzen zwischen restgasfreien Metalloberflächen gestattet. Durch ein neues Kompensationsverfahren wird eine Reproduzierbarkeit der Einzelablesung von $\pm$ 0,01 V erreicht. Messungen an verschiedenen Schichten derselben Materialkombination streuen stärker, so dass der Fehler der Kontaktpotentialdifferenz mit $\pm$ 0,05 V angegeben werden muss.
Die Kontaktpotentialdifferenz Gold-Kupfer beträgt: $\Delta\varphi$(Au-Cu) = 0,45 $\pm$ 0,05 V. Mit Hilfe des Standardwertes für die Austrittsarbeit von Gold $e\cdot\varphi_{Au}$ = 5,30 eV ergibt sich daraus die Austrittsarbeit von Kupfer zu $e\cdot\varphi_{Cu}$ = 4,85 $\pm$ 0,05 eV. Myers[15] hat 1953 einen Wert von $e\cdot\varphi_{Cu}$ = 4,89 eV angegeben.
Die Messungen an Aluminium ergeben, dass sich nach dem Aufdampfen einer frischen Schicht unter dem Einfluss des Restgases ein neuer stabiler Oberflächenzustand bildet, der noch nach Tagen erhalten ist. Es werden zwei Potentialsprünge festgestellt: $\Delta\varphi$ (Au-Al_{rein}) = 1,10 V und $\Delta\varphi$(Al_{rein}-$Al_{ads.}$) = 0,85 V, wobei der zweite Sprung durch Adsorption von Wasserdampf an der reinen Aluminiumoberfläche zustande kommt. Bei Verwendung des Standardwertes für Gold beträgt die Austrittsarbeit des reinen Aluminiums $e\cdot\varphi_{Al}$ = 4,20 $\pm$ 0,05 eV in Übereinstimmung mit Messungen von Huber et al.[16]. Es wird durch Gaseinlass nachgewiesen, dass der Potentialsprung der Aluminiumoberfläche von 0,85 V nicht etwa durch Sauerstoff sondern durch Wasserdampf verursacht wird.

Herrn Prof. Dr. G. Möllenstedt danke ich für die Anregung der Arbeit und sein stets förderndes Interesse, Herrn Prof. Dr. F. Lenz für wertvolle Diskussion. Herrn Prof. Dr. M. Auwärter bin ich für seine grosszügige Unterstützung in Problemen der Vakuumphysik dankbar.

7. Literaturverzeichnis

1) Möllenstedt, G. u. H. Düker, Z. Phys. 145, 377 (1956)

2) Krimmel, E., G. Möllenstedt u. W. Rothemund, Appl. Phys. Lett. 5, 209 (1964)

3) Brünger, W., Naturwissenschaften 55, 295 (1968)

4) Hopkins, B. J. et al., Brit. J. Appl. Phys. 15, 865 (1964)

5) Holl, P , Optik 30, 116 (1970)

6) Broers, A.N., J. Sci. Instr. Ser. 2, 2, 273 (1969)

7) Dyke, W.P. u. J.K. Trolan, Phys. Rev. 89, 799 (1953)

8) Broers, A.N., 7. Intern. Kongress für Elektronenmikroskopie, Grenoble 1970, Bd. 1, S. 239

9) Gomer, R., Field Emission and Field Ionization, Harvard Univ. Press, Cambridge, Mass. (1961)

10) Drechsler, M. u. E. Henkel, Z. Angew. Phys. 6, 341 (1954)

11) Dyke, W.P. et al., J. Appl. Phys. 24, 570 (1953)

12) Glaser, W., Grundlagen d. Elektronenoptik, Springer Verlag, Wien, 1952, S. 547

13) Sachtler, Dorgelo u. Holscher, Surface Sci. 5, 221 (1966)

14) Huber, E.E. jr., Appl. Phys. Lett 8, 169 (1966)

15) Myers, H.B., Proc. Phys. Soc. London (B) 66, 493 (1953)

16) Huber, E.E.jr. u. C.T. Kirk, Surface Sci. 5, 447 (1966)

Lebenslauf

Am 24. 7. 1939 wurde ich, Wilhelm Brünger, in Dortmund geboren als Sohn des Professors für Geographie Dr. Wilhelm Brünger und seiner Ehefrau Maria Brünger, geb. Baaden.
Ab Herbst 1945 besuchte ich die Volksschule in Beverungen und wechselte 1949 auf die dortige Realschule über. Ab 1952 war ich Schüler des Ravensberger Gymnasiums in Herford, wo ich 1958 die Reifeprüfung ablegte.
Im Sommersemester 1958 begann an der Universität Hamburg mein Studium der Physik und Geographie. Ich arbeitete seit dem Wintersemester 1962/63 im Institut für Angewandte Physik unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Raether an meiner Diplomarbeit mit dem Thema: "Wirkungsquerschnitte für elastische und unelastische Elektronenstreuung an amorphen Kohlenstoffschichten". Am 3. März 1965 schloss ich mein Studium in Hamburg mit der Diplomhauptprüfung ab. Seither bin ich in Tübingen am Institut für Angewandte Physik. Unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Möllenstedt arbeitete ich an meiner Dissertation: "Ultrahochvakuum-Interferometer zur Messung von Kontaktpotentialdifferenzen mit feldemittierten Elektronen" und schloss diese Arbeit im Dezember 1970 ab.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:
in Mathematik:
Artin, Collatz, Roquette, Schröder, Sperner, Witt;
in Physik:
Auwärter, Braunbek, Dachs, Döring, Elwert, v. Engelhardt, Franz, Jentschke, Jordan, Kramer, Krüger, Lehmann, Lenz, Möllenstedt, Neuert, Raether, Schmid, Süssmann, Teucher, v. Weizsäcker, Wildermuth;
in Chemie:
Knappwost, Nast, Remy.